

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報 (A) 昭60-72972

⑫ Int.Cl.

C 09 J 3/12
// C 08 L 21/02
61/12

識別記号

序内整理番号

⑬ 公開 昭和60年(1985)4月25日

7102-4J
6681-4J
6946-4J

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑭ 発明の名称 繊維材料用接着剤

⑮ 特願 昭58-180388

⑯ 出願 昭58(1983)9月30日

⑰ 発明者 四元 敏裕 東村山市恩多町2-29-1

⑰ 発明者 秋山 每治 昭島市緑町3-19-14

⑰ 出願人 株式会社ブリヂストン 東京都中央区京橋1丁目10番1号

⑰ 代理人 弁理士 内田 明 外1名

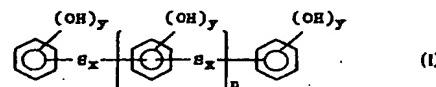
明細書

1. 発明の名称

繊維材料用接着剤

2. 特許請求の範囲

(a) 一般式



(たゞしへは1~8の正の整数、 α は2または3の整数、 β は0または1~15の正の整数を表わす)

で表わされる多価フェノールポリサルフアイトで β によつて連絡される多価フェノールの連絡個数が4個以上のものが50%以下である成分(A)。

(b) レゾルシンとホルムアルデヒドの反応モル比を1.0:0.1から1.0:0.75までの範囲内とし、無触媒または弱酸性触媒下で合成したレゾルシン過多レゾルシンホルムアルデヒ

ド結合物で、ホルムアルデヒドによつて連結されるレゾルシンの個数が5個以上の中が35%以下である成分(B)。

(c) アルカリ触媒の存在下でレゾルシンとホルムアルデヒドの反応モル比を1:1.0~1.0:2.0の範囲で合成したレゾール型のレゾルシンホルムアルデヒド結合物とゴムラテックスを両者の固形分重量比が1:100~35:100の範囲となる様に混合したEPR液

(d)、

(e) 上記の成分を、固形分重量比で(A):(B)=1.0:100~50:100でかつ(A)+(B)の混合時のモノマー合量が2.0%以下であり、

[(A)+(B)] : (C) = 1:0.5~1:2の範囲となるよう混合してなる繊維材料用接着剤。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は繊維材料用接着剤に関し、更に詳し

くは、ポリエスチル繊維材料とゴムとを良好に接着させ、かつ高温使用下においても接着劣化及びポリエスチル繊維材料の強度劣化を少なくした接着剤に関するものである。

従来技術

ポリエチレンテレフタレートを代表とする主鎖中にエステル結合を有する線状高分子であるポリエスチル材料は、ナイロン等の材料と比較して安定な力学的特性を保持し、応力緩和が少ないこと、クリープ特性が優れていること、伸長弾性回復率が優れていること等から、フィラメント、糸糸、コード、ケーブルコード織物、帆布等の形でタイヤ、ベルト、空気バネ、ゴムホース等のゴム物品の補強材料として極めて有用である。

ところがこれらゴム物品は製品使用下において、高張、高温下で、使用されることが一般的で、特に高張下における発生熱及び摩擦熱によつて、ポリエスチル繊維材料の強度劣化及びゴム物品との接着の劣化が発生する。

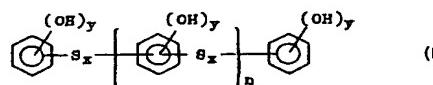
そのため鋭意研究の結果、本発明に到達したものであり、したがつて、本発明は前述のポリエスチル繊維材料の強度劣化およびゴム物品との接着の劣化を少なくし、ポリエスチル繊維材の高張、高温下での性能を向上させることを目的とする。

すなわち、本発明の目的はポリエスチル繊維材料の耐熱性能を向上させる接着剤を提供することである。

発明の構成

上記の目的は、

(a) 一般式



(たゞしエは1~8の正の整数、アは2または3の整数、ロは0または1~15の正の整数を表わす)

で表わされる多価フェノールポリサルファイ

特開昭60-72972(2)

近年、モータリゼーションの発達と共にタイヤ等の繊維補強ゴム物品は、物品そのものの軽量化が要求されることにより、繊維の太い強度の高い補強材料を使用することにより、物品の肉薄化、軽量化を行なつて来たが、このことも一本の補強材料に今まで以上の荷重及び歪が加わることにより、ますますゴム物品の高発熱化方向にある。又、高いレベルの耐久性能を要求される、大型タイヤでは、トレッド部分の肉厚化の方向であり、耐熱性能の優れたポリエスチル繊維材料が必要である。

多価フェノールポリサルファイドをレゾルシン過多レゾルシンホルムアルデヒド縮合物に溶解してなる溶液を主成分としたゴム用接着剤が提案され(特公昭48-8735号公報)一応の成果を得ているが特に耐熱劣化性能が悪く近年のゴム物品に対する耐久性能向上の要求に応じられなくなつてゐる。

発明の目的

本発明者らは上記従来技術の問題点を解消す

べて日本によって連絡される多価フェノールの連結個数が4個以上のが30%以下である成分(A)

(b) レゾルシンとホルムアルデヒドの反応モル比を1.0:0.1から1.0:0.75までの範囲内とし、無触媒または弱酸性触媒下で合成したレゾルシン過多レゾルシンホルムアルデヒド縮合物で、ホルムアルデヒドによつて連絡されるレゾルシンの個数が5個以上のが35%以下である成分(B)、

(c) アルカリ触媒の存在下でレゾルシンとホルムアルデヒドの反応モル比を1:1.0~1.0:2.0の範囲で合成したレゾル型のレゾルシンホルムアルデヒド縮合物とゴムラテックスを両者の固形分重量比が1:100~3.5:100の範囲となる様に混合したEFL液

(d)、

(e) 上記の成分を、固形分重量比で

(A):(B)=1.0:1.00~5.0:1.00

でかつ(A)+(B)の混合時のモノマー含量が2.0

以下であり、

$$[(A)+(B)] : (D) = 1 : 0.5 \sim 1 : 2$$

の範囲となるよう混合してなる繊維材料用接着剤、特にポリエステル繊維材料用接着剤によつて達成される。

ここで、ポリエステル繊維はグリコール類例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、メトキシポリエチレングリコール、ベンタエリスリトール等とジカルボン酸あるいはジカルボン酸エステル例えばテレフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸ジメチル、イソフタル酸ジメチル等とエステル化反応あるいはエステル交換反応によつて高重合度まで縮合させて得られたものである。最も代表的な繊維はポリエチレンテレフタレート繊維である。

次に本発明で使用されるポリエステル接着剤について述べる。

(1) 一般式(I)で示す化合物(A)はイオウ原子 S_x
($x = 1 \sim 6$)で連絡されたレゾルシンであつて連結個数4個以上のものが30%以下の

特開昭60-72972(3)

分子量である。この30%を越えると、ポリエステルに対する拡散性が低下し本発明に適さない。化合物(B)はRFLノボラック樹脂であり、ホルムアルデヒド反応残基である-C₆H₄-
(メテレン)基によつて連絡されたレゾルシンであつて連結個数5個以上のものが35%以下の分子量である。35%以上を越えるとポリエステルに対する拡散性が低下し、本発明に適さない。

(2) 本発明で言う分子量は次のように規定される。分子量の測定は、GPC(グルバーミエイション・クロマトグラム)により、試料0.1gをT.H.F.1.0mlを加えて溶解、移動層をT.H.F.とシカラムG2000H(10×1)を使用し、室温で流速1ml/min下でRI検出器により分子量パターンを測定した。

得られたGPCチャートは、添付の図の如くなるが各重合体の量を次のように決めた。

(a) 得られたGPC波形の数本のピークを低分子量側からモノマー、2量体、3量

体、4量体、5量体以上ととする。

(1) 低分子量側のピークのすそ野と高分子量側のピークのすそ野を結び、これをベースライン(a)とする。

(2) 各分子量を示す波形のピーク間の谷(最低部)からベースラインに対し、垂線(b)をおろす。これを隣り同志の分子量の異なつた重合体の境界とする。

(3) 各重合体を示すチャートの面積を全体の面積(ベースライン上の0.01波形の総面積)に対する百分率で表わし、これで各々の重合体の含有量とした。

(3) 化合物(A)、化合物(B)の合成法について述べる。化合物(A)は塩化硫酸をトルエン等の塩化硫酸に対し不活性を溶媒中でレゾルシンに対する塩化硫酸の重量比を1:0.3~0.7の範囲で、温度条件を80°C以下の温度の比較的温和な反応条件によつて、本発明で言う分子量のものが得られる。

又化合物(B)はレゾルシンを水溶液にし、シ

ュウ酸等の弱酸の触媒を用いるか無触媒下で、レゾルシンに対するホルムアルデヒドの重量比を1:0.1~0.75の範囲で、温度条件を70°C以下の比較的マイルドな反応条件によつて、本発明で言う分子量のものが得られる。

本発明で用いるRFL(D)の調製法としては、レゾルシンとホルムアルデヒドの反応モル比を1.0:1.0~1:7の範囲でアルカリ触媒(例えば苛性ソーダ、苛性カリ、水酸化アンモニウム、尿素、テオ尿素等)を用いて熟成後、ゴムラテックスと1:1.0~3.5:1.0の重量比の範囲で混合し、更に数時間熟成するか、最初からレゾルシン-ホルムアルデヒド・ゴムラテックスを、上記の比率で混合熟成してもよい。アルカリ触媒の添加量はRFLの熟成後のpHが8.5~12.0の間になるように調製する。

特に好適な触媒は水酸化アンモニウムであり、この場合、最初から、レゾルシンホルムアルデヒド・ゴムラテックスを混合後、熟成

するのが良い。

又、且つに使用するゴムラテックスとしては、天然ゴムラテックス、あるいはステレンブタジエン共重合ゴムラテックス、ステレンビニルビリジンブタジエン共重合ゴムラテックス等の合成ゴムラテックスの中の1種あるいは2種以上を用いてよく、一般に接着の対象とするゴムの種類に応じて、ゴムラテックスの種類を決める。

(A) 化合物と(B)化合物の混合は(A) : (B)が重量比で10 : 100 ~ 50 : 100が好適に使用され、多過ぎても少過ぎても、接着力が低下する。

(A) 化合物と(B)化合物の混合物とEAFM(B)との混合比率は、各々重量比で、1 : 0.5乃至1 : 2が好適に使用され、多過ぎると接着剤がもろくなり、少な過ぎると繊維との結合力が少なくなることにより、高接着性を有したゴム補強用ポリエステルは得られない。

(4) 次に本発明のゴム補強用ポリエステル繊維

る。

(5) 本発明で用いるゴムとは天然ゴム、合成ゴムの全般を指し、一般にゴム状弾性重合体と呼ばれているものである。特に天然ゴム、ステレンブタジエン共重合ゴム、ポリブタジエンゴム、ポリイソブレンゴム、イソブレンイソブチレン共重合ゴム、ポリクロロブレンゴムの汎用ゴムの群から選ばれたゴムの一種または二種以上のゴムのブレンド物の配合物を意味する。

本発明のポリエステル繊維材料用接着剤は、従来のものに比べて、強固にゴムに接着し耐熱接着が優れ、かつポリエステル繊維材料の強度劣化の少ない接着剤で、これを使用したゴム補強ポリエステル繊維材料は、工業用として極めて有用である。

実施例 1

(1) ポリエステル材料として、1500dの原糸を、上捻り40回/10cm、下捻り40回/10cmで捻り捻構造1500d/2のコ

特開昭60-72972(4)

材料の製造法について説明する。

先ずポリエステル繊維材料を本発明の接着剤を用いて加工するが、塗布方法は繊維材料を接着液に浸漬させ付着させる方法、接着液をドクターナイフ等で塗布する方法、あるいはスプレーする方法等があり、その場に応じて適当な方法を選んでよい。次に接着液を繊維材料に付着せしめた後、熱処理を施す。この熱処理は少なくとも200℃以上好ましくは220℃以上250℃以下の温度で施すのが良い。

理由は、本発明の接着剤成分は、ポリエステル繊維中に拡散することによつて接着力を発現するものであり、温度が高い程、良好な結果が得られ、特に200℃以下の温度では拡散性が非常に悪いためである。又、250℃以上の温度では、ポリエステル繊維の劣化、強力の低下が見られるので好ましくない。

以上の加工により、本発明の接着剤を用いたゴム補強用ポリエステル繊維材料が得られ

ドにした。

(2) コルベン中で110部のレゾルシンを500部のトルエンに溶解し、2.5℃の温度で3.5部の一塩化イオウを搅拌しながら3時間かけて滴下した後、2.4時間静置減圧下でトルエンを除去、粘稠なレゾルシンポリサルファイド(A)を得た。GPO測定したところ、4液体以上の含有量は27.5%であつた。

(3) レゾルシン110部、シニウ酸0.62部および水248部をコルベン中に、仕込み、6.0℃で搅拌しながら5.7%ホルマリン50部を1時間かけて滴下し、更に1時間搅拌し、レゾルシン過多レゾルシンホルムアルデヒド結合物(B)を得た。GPO測定したところ5液体以上含有量は31.2%であつた。

(4) レゾルシンポリサルファイド(A)とレゾルシン過多レゾルシンホルムアルデヒド結合物(B)とを固形分比で2.0 : 1.00に混合し、GPO測定したところモノマー含有量10.8%であつたが、その中から、固形分で1.8部取り出

し、部の28部アンモニア水を加え、更に、全体を50部になる様水を加えて完全に溶解し、次に50部のRFLを加えて、接着剤液とした。

RFLは下記組成に調製し、48時間以上熟成したものである。

水	518.8
レゾルシン	11.0
ホルマリン(37%)	16.2
水酸化アンモニウム(28%)	10.0
ビニルビリデン-ステレン-ブタジエン 共重合ゴムラテックス(41%)	244.0

(5) 次にリップラー社製コンピューターを使用し、前述の接着剤液に前述のポリエステル繊維材料を浸漬後、160°C×60'の乾燥炉を経て、240°C×120'の熱処理炉を通過させ、接着加工されたポリエステル繊維材料を得た。これを試験に供した。結果を表-1に示す。

(6) 試験法

初期接着力測定と同サンプルを用い、これを120°C×5日、N₂置換下でオーブン内で熟老化させ、冷却後、初期接着力と同方法で接着力を測定した。比較例1を100とする指數で表わす。

(7) 使用した配合ゴム組成物

	重量部
天然ゴム	8.0
ステレンブタジエン共重合ゴム	2.0
カーボンプラック	4.0
ステアリン酸	2
石油系軟化剤	1.0
ペイントラール	4
亜鉛華	5
N-フェニル-β-ナフチルアミン	1.5
2-ベンゾチアゾリルジスルトイド	0.75
ジフェニルグアニジン	0.75
硫酸	2.5

(7)～(9)の測定には上記配合ゴムを使用し

特開昭60-72972(5)

(1) コード熱安定性

接着加工コードを打込み数50本/5cm打込み上下0.5mm厚のゴムを付けたゴム付きスダレを作成し、長さ60cm、巾5cmに寸断し、このゴム付きスダレ上下に厚さ5mmのゴムを張り付け、145°C×30分、20kg/cm²の加圧下に加硫しサンプルを得た。

これを120°C×5日間、N₂置換下で熟老化させ、コードを引き抜き強力をテンションにて測定、比較例1の値を100として指數で表わした。

(2) 初期接着力

接着加工コードを未加硫配合ゴム組成物に埋め込み145°C×30分、20kg/cm²の加圧下に加硫、得られた加硫物からコードを掘り起こし、毎分30cmの速度でコードを加硫物から剥離し剥離抵抗力を測定してこれを接着力(kg/本)とした。

(3) 耐熱接着力

。

比較例1

(1) ポリエステル材料として、1500d原糸を、上撚数40回/10cm、下撚数40回/10で撚り、熱構造1500d/2のコードにした。

(2) コルベン中で55部のレゾルシンを500部のエチルエーテルに溶解し、25°Cの温度で35部の一塩化イオウを攪拌しながら3時間かけて滴下した後、24時間静置、減圧下でエチルエーテルを除去、粘稠なレゾルシンポリサルファイド(A)を得た。GPO測定したところ4kg以上含有量32.6%であつた。

(3) 次にレゾルシン160部をコルベン中で120°Cに加熱溶解させ、この上に環流冷却下37%のホルマリン45部を20分間にわたり攪拌しながら滴下し更に20分間反応させて、レゾルシン過多レゾルシンホルムアルデヒド縮合物を得た。GPO測定したところ5kg以上含有量38.7%であつた。

(4) レゾルシンポリサルファイト(A)とレゾルシン過多レゾルシンホルムアルデヒド結合物(B)とを固形分比で1.5:8.5に混合し、GPO測定したところモノマー含有量1.02%であつた。その中から固形分で1.8部取り出し、9部の2.8%のアンモニア水を加え、更に全体を5.0部になる様水を加えて、完全に溶解、次に5.0部のRFLを加えて、接着剤液とした。

以後は、実施例1と同様の加工処理、評価を実施した。

結果を表-1に示す。

比較例2

比較例1で得たレゾルシンポリサルファイト(A)と実施例1で得たレゾルシンホルムアルデヒド結合物(B)とを固形分比で2.0:1.0に混合し、GPOで測定したところモノマー含有量1.04%であつた以外は実施例1と同様の加工処理、評価を実施した。

結果を表-1に示す。

特開昭60-72972(6)

比較例3

実施例1で得たレゾルシンポリサルファイト(A)と比較例1で得たレゾルシンホルムアルデヒド結合物(B)とを固形分比で2.0:1.0に混合し、GPOで測定したところモノマー含有量は1.24%であつた以外は実施例1と同様の加工処理、評価を実施した。結果を表-1に示す。

比較例4

実施例1のポリエスチル材料を用い、レゾルシンポリサルファイト(A)とレゾルシン過多レゾルシンホルムアルデヒド結合物(B)の固形分比1.5:8.5組成物に対し、モノマーが増える様にレゾルシンを添加し、GPO測定でモノマー2.1.3%を示す組成物を得、その中から固形分で1.8部取り出し、9部の2.8%アンモニア水を加え更に全体を5.0部になる様、水を加えて完全に溶解、次に5.0部のRFLを加えて接着剤液としたほかは実施例1と同様の加工処理、評価を実施した。結果を表-1に示す。

表-1

	実施例		比較例		
	1	2	3	4	5
レゾルシンポリサル ファイト化合物(A) 4種体以上含有量	27.5	32.6	←	27.5	25.6
レゾルシンホルムア ルデヒド結合物、 化合物(B) 5種体以上含有量	31.2	38.7	31.2	38.7	30.4
化合物(A)+(B)の モノマー含有量 (レゾルシン)	10.8	10.2	10.4	12.4	21.3
初期接着力 (kg/本)	2.52	2.30	2.20	2.32	2.10
耐熱接着力 (Index)	130	100	110	115	45
耐熱コード強力 保持率 (Index)	120	100	99	105	87

実施例2～4、比較例5、6

実施例1でのレゾルシンポリサルファイト(A)とレゾルシン過多レゾルシンホルムアルデヒド結合物(B)の固形分での混合比を変えた接着剤液を使用したほかは、実施例1と同様の加工処理、評価を実施した。

を使用したほかは実施例1と同様の加工処理、評価を実施した。結果を表-2に示す。

表-2

	実施例		比較例		
	2	3	4	5	6
(A):(B)	10/ 100	30/ 100	50/ 100	5/ 100	60/ 100
初期接着力 (kg/本)	2.50	2.52	2.52	2.30	2.30
耐熱接着力 (Index)	125	130	←	100	101
耐熱コード強力 保持率 (Index)	120	←	115	102	100

実施例5～7、比較例7、8

実施例1の接着剤液とRFLの固形分での混合比を変えた接着剤液を使用したほかは、実施例1と同様の加工処理、評価を実施した。

結果を表-3に示す。

表 - 5

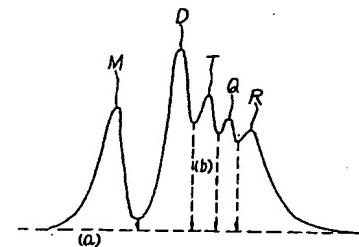
特開昭 60- 72972 (7)

	実 施 例			比 較 例	
	5	6	7	7	8
[(A)+(B)] : C	1:0.5	1:1.5	1:2	1:0.25	1:2.5
初期接着力 (kg/本)	2.50	2.52	2.50	2.28	2.50
耐熱接着力 (Index)	130	→	120	100	102
耐熱コード強力 保持率 (Index)	118	120	120	100	101

4. 図面の簡単な説明

添付の図は本発明接着剤の成分の GPC テーブルのモデルを示す。

代理人 内 田 明
代理人 萩 原 充 一



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.